(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-86162

(43)公開日 平成7年(1995)3月31日

(51) Int.Cl. ⁶ H 0 1 L C 2 3 C H 0 1 L	16/44	識別記号 M	庁内整理番号 8122-4M	FΙ	技術表示箇所
-	21/363		8122-4M		
				審査請求	未請求 請求項の数10 OL (全 8 頁)
(21)出願番号		特願平5-227196		(71)出願人	000005108 株式会社日立製作所
(22)出願日		平成5年(1993)9月	引3日		東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地
				(72)発明者	應島 秀夫 東京都国分寺市東恋ケ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内
				(72)発明者	物集 照夫 東京都国分寺市東恋ケ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内
				(72)発明者	細見 和彦 東京都国分寺市東恋ケ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

(54) 【発明の名称】 ヘテロ構造薄膜の成長方法およびその装置

(57)【要約】

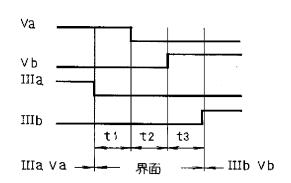
【目的】HBTなどの超格子デバイスに不可欠な、極めて急峻で良品質の界面を有するヘテロ構造薄膜の成長方法およびその装置を提供する。

【構成】2種の半導体薄膜からなるヘテロ構造薄膜の成長の際に、一方の薄膜の成長後、基板への薄膜原料の供給を、所定の時間中断する工程を1回以上含み、この後に、他方の薄膜原料の供給を行い、ヘテロ構造薄膜の成長を行う方法。および、基板への薄膜原料の供給を所定の時間中断する基板シャッタを設けたヘテロ構造薄膜の成長装置。

【効果】へテロ界面での原料の急峻な切換えが可能となるため、界面での原料の混在に起因した異常な組成を持つ薄膜の成長がなく、超格子デバイスに最適な急峻で良品質のへテロ構造薄膜を容易に作製することができる。

逐 1

(74)代理人 弁理士 中村 純之助



最終頁に続く

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】真空雰囲気中に保持された基板上に、所望 する薄膜の構成成分または薄膜の構成成分を含む原料ガ スを、原料供給セルを介して導入し、気相反応によって 所望のヘテロ構造薄膜を形成する方法であって、元素の 周期表のII-VI族半導体薄膜またはIII-V族半導体薄 膜もしくはその両方の半導体薄膜のうちから選択される 2種以上の異なる半導体薄膜により構成されるヘテロ構 造薄膜の成長方法において、上記基板上に第1の半導体 薄膜を成長した後、該第1の半導体薄膜を構成するV族 10 元素またはVI族元素を1分子層以上堆積させる工程 と、上記基板への一切の薄膜の構成成分、または薄膜の 構成成分を含む原料ガスの導入を、所定時間中断する工 程を少なくとも1回以上含み、その後に、上記ヘテロ構 造薄膜を形成する第2の半導体薄膜の構成成分、または 構成成分を含む原料ガスを上記基板上に導入して成膜す る工程を少なくとも含むことを特徴とするヘテロ構造薄 膜の成長方法。

【請求項2】請求項1において、基板への一切の上記薄 膜の構成成分、または薄膜の構成成分を含む原料ガスの 導入を中断する所定時間は、上記基板に堆積したV族元 素またはVI族元素の表面被覆層が1分子層となるに要 する上記基板からの脱離時間であることを特徴とするへ テロ構造薄膜の成長方法。

【請求項3】請求項1または請求項2記載のヘテロ構造 薄膜の成長方法において、上記基板への一切の薄膜の構 成成分、または構成成分を含む原料ガスの導入を所定時 間中断した後、上記へテロ構造薄膜を形成する第2の半 導体薄膜の構成成分であるⅢ族成分またはⅢ族成分、 もしくはIII族成分またはII族成分を含む原料ガスを上 記基板上に所定量導入し、ついで上記第2の半導体薄膜 の構成成分、または構成成分を含む原料ガスを、上記基 板上に導入することを特徴とするヘテロ構造薄膜の成長 方法。

【請求項4】請求項1ないし請求項3のいずれか1項に おいて、ヘテロ構造薄膜を形成する第2の半導体薄膜の 構成成分であるIII族成分またはII族成分、もしくはIII 族成分またはII族成分を含む原料ガスの基板上への導入 量は、上記III族元素またはII族元素が上記基板上に1 分子層を形成するに要する量の整数倍とすることを特徴 とするヘテロ構造薄膜の成長方法。

【請求項5】請求項1ないし請求項4のいずれか1項に おいて、成長するヘテロ構造薄膜は、ヘテロバイポーラ トランジスタにおけるベースとエミッタもしくはコレク タとベースであることを特徴とするヘテロ構造薄膜の成 長方法。

【請求項6】請求項1ないし請求項5のいずれか1項に おいて、薄膜の構成成分、または構成成分を含む原料ガ スは、II、III、IV、V、VI族の元素のうちから選択 される少なくとも2種以上の元素を含む原料ガスである

ことを特徴とするヘテロ構造薄膜の成長方法。

【請求項7】請求項1ないし請求項6のいずれか1項に おいて、薄膜の構成成分、または構成成分を含む原料ガ スは、アルシンおよびホスフィンであることを特徴とす るヘテロ構造薄膜の成長方法。

【請求項8】請求項1ないし請求項7のいずれか1項に おいて、ヘテロ構造薄膜を構成する2種以上の異なる半 導体薄膜は、InP、InGaAs、GaAs、InG aP、GaSb、InGaAsP、InAs、GaP、 ZnS、ZnSSe、ZnSe、ZnCdSeのうちか ら選択される2種以上の組合せにより構成されることを 特徴とするヘテロ構造薄膜の成長方法。

【請求項9】真空雰囲気に保持された薄膜成長容器内に 所定の基板を配設し、該基板を任意の温度に加熱制御す る加熱手段と、上記基板と対向する位置に、所望する薄 膜の構成成分、または薄膜の構成成分を含む原料ガスを 導入する各々の原料供給セルを設け、上記原料供給セル には、各々のセル専用のシャッタを少なくとも1個以上 備えたテロ構造薄膜の成長装置において、上記基板と上 記原料供給セルとの間に、上記各セルから上記基板上に 導入する薄膜の構成成分、または薄膜の構成成分を含む 原料ガスの1部もしくは全部を、設定の任意の時間自在 に遮断し得る構造のシャッタを少なくとも1個以上配設 したことを特徴とするヘテロ構造薄膜の成長装置。

【請求項10】請求項9において、基板と上記原料供給 セルとの間に、上記各セルから上記基板上に導入する薄 膜の構成成分、または薄膜の構成成分を含む原料ガスの 1部もしくは全部を、設定の任意の時間遮断し得る構造 のシャッタを用い、請求項1ないし請求項8のいずれか 1項記載のヘテロ構造薄膜の成長方法に基づいて薄膜の 成長を行う手段を備えたことを特徴とするヘテロ構造薄 膜の成長装置。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は化合物半導体薄膜の結晶 成長方法およびその装置に係り、特に良品質で急峻なへ テロ界面を有する化合物半導体へテロ構造薄膜の成長方 法およびそれを実施する装置に関する。

[0002]

40

【従来の技術】従来の薄膜原料としてガスを用いた半導 体薄膜成長技術であるガスソース分子線エピタキシ法 (Gas Source Molecular Beam Epitaxy, 以下GSMB Eと省略する)としては、例えば特開昭57-30322号公 報または特開昭61-222112号公報等に記載されている化 合物半導体薄膜の形成方法が挙げられる。図9は、GS MBE装置の構成の一例を示す模式図である。以下、元 素の周期表III-V族化合物半導体薄膜の成長を例に採 って説明する。薄膜を成長させる基板24は、真空雰囲 気に保持された成長容器9内に載置され、基板熱源8に より任意の温度に加熱される。一方、III族の薄膜原料 50

である固体IIIa22、固体IIIb23は、一般に用いら れている固体ソース分子線セル4、5内に充填して、任 意の温度に加熱、蒸発した後、基板24上に供給され る。V族の薄膜原料となるガス状のVa25、Vb2 6は、それぞれのボンベ20、21に充填され、バルブ 1 a、バルブ2aを介して同一のクラッキングセル3に 導入され、任意の温度に加熱し分解した後、基板24に 供給される。各々の固体ソース分子線セル4、5および クラッキングセル3には、シャッタ3a、4a、5a が、それぞれ具備されている。ところで、例えばIII-V族化合物半導体薄膜において、2種以上のV族の異な る半導体薄膜であるIII a V a と III b V b から構成され るヘテロ構造薄膜を成長する場合に、そのヘテロ界面に おいて、基板24に供給するIII族とV族原料の切換え 工程が必要となる。従来のGSMBE装置におけるヘテ ロ界面における原料の切換えは、以下の工程で行われて いた。まず、IIIaVa薄膜をバルブ1a、シャッタ3 a、4aを開け、IIIa族とVa族原料を、同時に基板 24に供給し、所定時間、通常のMBE成長を行う。こ の後、シャッタ4aを閉じて、IIIaの供給を停止し、I II a V a 薄膜の成長を終了する。この時、蒸気圧が高 く、付着効率が低いV族原料であるVa族原料は、基板 24への供給を継続する。ついで、バルブ1aを閉め、 バルブ2aを開けて、クラッキングセル3に導入する原 料を、VaからVbに切換える。この間、V族原料は、 基板24への供給を継続している。この後、シャッタ5 aを開け、IIIbVb薄膜の成長を開始する。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来は ヘテロ界面におけるV族原料の切換えを、基板に原料を 供給しながら行っていたため、基板上にVa原料とVb 原料が一時的に混在することになり、このため形成され る薄膜のヘテロ界面近傍において、局所的にIII族とV 族の組成比が所望の組成比と異なる薄膜、例えばIIIa VaVb、IIIaVb、IIIaIIIbVaVbなどのIIIa 族、Va族とIIb族、Vb族等の薄膜原料が混合した 薄膜が形成され、ヘテロ界面の急峻性が低下し、品質が 劣化するという問題が生じる。図10に、従来法で成長 させたIII-V族化合物半導体薄膜であるInGa-A sとInPからなるヘテロ構造薄膜を、InPのみを塩 酸系エッチャントを用いて選択除去した後、InGaA s界面の元素をオージェ電子分光法で測定した結果を示 す。In、Ga、AsのほかにPの存在を示すオージェ スペクトルが明瞭に現われており、界面にPを含む薄膜 が成長していることが推察される。図11は、上記と同 様の従来法で成長させたInGaAsとInPからなる ヘテロ構造薄膜を、2結晶X線回折法で測定した結果を 示す。InP基板からのX線回折スペクトルと比較し、 InGaAsからのX線回折スペクトルは非常に微弱 で、かつ半値幅が非常に広いブロードなスペクトルが得 4

られている。図12は、従来法で成長させた量子井戸幅 が25ÅのInGaAs/InP量子井戸を、液体窒素 温度に冷却して、フォトルミネッセンス法で測定した結 果を示す。 得られたフォト ルミネッセンス スペクトル は、半値幅が広く非常にブロードなスペクトルとなって いる。以上の結果から、従来技術で成長させたInGa AsとInPヘテロ構造薄膜は、その界面において結晶 性が悪く、組成も急峻に変化していないことを示してい る。以上説明したように、ヘテロ界面においてIII族と 10 V族の組成比が急峻に変化せず、局所的に所望の組成比 と異なる薄膜が形成された場合は、ヘテロ界面における 歪の発生ならびにエネルギーバンド構造の制御が不可能 となるなどによって、電子デバイス、光デバイスの結晶 欠陥および性能特性に多大の影響を及ぼすことは言うま でもない。その中でも、特にヘテロバイポーラトランジ スタ(以下HBTと省略する)においては、電流利得、 動作速度等のデバイス特性を著しく劣化させる一因とな る。また、上記の説明では、特にInGaAsとInP からなるヘテロ構造薄膜の成長についてのみ触れている が、同様の問題は、例えばInGaPとGaAs、Zn SとZnSeなどの他の材料系のヘテロ構造薄膜の成長 の際においても生じる。

【0004】本発明の目的は、上記従来技術における問題点を解消するものであり、特に急峻なヘテロ界面が要求されるHBTなどの超格子デバイスの成長方法において、極めて急峻で良品質のヘテロ界面を有するヘテロ構造薄膜の成長方法およびそれを実施する装置を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記本発明の目的を達成 するために、本発明のヘテロ構造薄膜の成長方法は、本 発明の成長方法の原理である、例えば図1に示す薄膜成 長の工程を用いるものである。まず、基板へのIIIa族 原料の供給を停止し、IIIaVa薄膜の成長を終了す る。この時、Va族原料の供給はt1時間継続する。つ いで、Va族原料の基板への供給を停止し、基板への一 切の薄膜原料の供給をも2時間中断する。も2時間の間、 上記の状態を維持した後、IIIbVb薄膜原料であるV b族原料またはIIIb族原料の一方の原料の供給を、ま ず再開し、t3時間後、他方の原料の供給を開始する か、もしくはその両方を同時に供給し、IIIbVb薄膜 の成長を開始する。なお、上記図1では、Vb族の原料 の供給をまず再開し、t3時間後に、IIIb族の原料の供 給を開始するシーケンス図を示している。本発明のヘテ ロ構造薄膜の成長方法は、真空雰囲気中に保持された基 板上に、所望する薄膜の構成成分、または薄膜の構成成 分を含む原料ガスを、原料供給セルを介して導入し、気 相反応により所望のヘテロ構造薄膜を形成する方法であ って、元素の周期表のII-VI族半導体薄膜またはIII-50 V族半導体薄膜もしくはその両方の半導体薄膜のうちか 10

ら選択される2種以上の異なる半導体薄膜により構成さ れるヘテロ構造薄膜の成長方法において、上記基板上 に、第1の半導体薄膜を成長した後、該第1の半導体薄 膜を構成するV族元素またはVI族元素を1分子層以上 堆積させる工程と、上記基板への一切の薄膜の構成成 分、または薄膜の構成成分を含む原料ガスの導入を、所 定時間中断する工程を少なくとも1回以上含み、その後 に、上記へテロ構造薄膜を形成する第2の半導体薄膜の 構成成分、または構成成分を含む原料ガスを上記基板上 に導入し成膜する工程を少なくとも含むヘテロ構造薄膜 の成長方法である。そして、上記の基板への一切の上記 薄膜の構成成分、または薄膜の構成成分を含む原料ガス の導入を中断する所定時間は、上記基板に堆積したV族 元素またはVI族元素の表面被覆層が1分子層となるに 要する上記基板からの脱離時間とするものである。ま た、本発明のヘテロ構造薄膜の成長方法において、上記 基板への一切の上記薄膜の構成成分、または構成成分を 含む原料ガスの導入を所定時間中断した後、上記ヘテロ 構造薄膜を形成する第2の半導体薄膜の構成成分である III族成分またはII族成分、もしくはIII族成分またはII 族成分を含む原料ガスを、上記基板上に所定量導入し、 ついで上記第2の半導体薄膜の構成成分、または構成成 分を含む原料ガスを、上記基板上に導入するヘテロ構造 薄膜の成長方法である。そして、ヘテロ構造薄膜を形成 する第2の半導体薄膜の構成成分であるIII族成分また はII族成分、もしくはIII族成分またはII族成分を含む 原料ガスの基板上への導入量は、上記III族元素またはI I族元素が上記基板上に1分子層を形成するに要する量 の整数倍とするヘテロ構造薄膜の成長方法である。ま た、成長するヘテロ構造薄膜は、ヘテロバイポーラトラ ンジスタにおけるベースとエミッタもしくはコレクタと ベースであるヘテロ構造薄膜の成長方法であり、薄膜の 構成成分、または構成成分を含む原料ガスは、II、II I、IV、V、VI族の元素のうちから選ばれる少なくと も2種以上の元素を含む原料ガスを用いるヘテロ構造薄 膜の成長方法である。さらに、薄膜の構成成分、または 構成成分を含む原料ガスは、アルシンおよびホスフィン とするヘテロ構造薄膜の成長方法である。また、ヘテロ 構造薄膜を構成する2種以上の異なる半導体薄膜は、I nP、InGaAs、GaAs、InGaP、GaS b, InGaAsP, InAs, GaP, ZnS, Zn SSe、ZnSe、ZnCdSeのうちから選択される 2つ以上の組合せにより構成されるヘテロ構造薄膜の成 長方法である。そして、本発明のヘテロ構造薄膜の成長 装置は、真空雰囲気に保持された薄膜成長容器内に所定 の基板を配設し、該基板を任意の温度に加熱制御する加 熱手段と、上記基板と対向する位置に、所望する薄膜の 構成成分、または薄膜の構成成分を含む原料ガスを導入 する各々の原料供給セルを設け、上記原料供給セルに

は、各々のセル専用のシャッタを少なくとも1個以上有

13831

するへテロ構造薄膜の成長装置において、上記基板と上記原料供給セルとの間に、上記各セルから上記基板に導入される薄膜の構成成分、または薄膜の構成成分を含む原料ガスの1部もしくは全部を、設定の任意の時間自在に遮断し得る構造のシャッタを少なくとも1個以上配設したヘテロ構造薄膜の成長装置とするものである。そして、上記のヘテロ構造薄膜の成長装置は、基板と上記原料供給セルとの間に、上記各セルから上記基板に導入される薄膜の構成成分、または薄膜の構成成分を含む原料ガスの1部もしくは全部を、設定の任意の時間遮断し得る構造のシャッタを用い、上述した本発明のヘテロ構造薄膜の成長方法に基づいて薄膜の成長を行う手段を備えたヘテロ構造薄膜の成長装置である。

6

[0006]

【作用】IIIaVa薄膜の成長終了後、tュ時間Va族原 料の供給を継続することで、基板表面には1分子層以上 のVa族元素で完全に覆われる。この後、Va族原料の 供給を停止し、基板への一切の薄膜原料の供給をt2時 間一時中断する。この時、同時にクラッキングセルへ導 入するV族原料を、VaからVbに切換える。またこの 間に、基板表面に過剰に堆積したVa族元素の基板表面 からの脱離が進行する。薄膜原料の供給中断時間も 2は、基板表面における過剰のVa族元素が脱離し、そ の被覆率が1(1分子層)となる時間である。これによっ て、基板表面は1分子層のVa族元素で完全に覆われる ことになる。この後、Vb族原料またはIIIb族原料の 一方の原料の供給をまず再開し、ついでt3時間後、他 方の原料の供給を行い、IIIbVb薄膜の成長を開始す る。t3時間は、Vb族原料またはIIIb族原料の供給量 が、基板表面に1分子層分、またはその整数倍分のVb 族元素またはIIIb族元素の形成に要する量に達する時 間となるように調整する。また、特にも3時間を設けず にIIIb、Vb族原料を同時に供給しても支障は無い。 以上の工程を採ることによって、基板へ供給する薄膜成 分の急峻な切換えが可能となる。さらにV族原料の切換 えが、V族原料を基板に供給しない状態で行われるた め、ヘテロ界面での薄膜原料の混在に起因する異常な組 成を有する薄膜の成長が抑止される。さらに、供給中断 時間t2および一方の薄膜原料の供給時間t3を、上述し た手段に従い調整することによって、ヘテロ界面での過 剰なV族元素またはIII族元素の堆積が抑制され、極め て急峻で所望の組成比を有する良品質のヘテロ構造薄膜 を実現することができる。

[0007]

【実施例】以下に本発明の実施例を挙げ、図面を用いて さらに詳細に説明する。

〈実施例1〉本実施例においては、InP基板上にIn GaAsとInPにより構成されるヘテロ構造薄膜の成 長方法について説明する。薄膜原料としては、III族原 50 料として固体In、固体Gaを用い、V族原料としては

8

アルシン (AsH₃)、ホスフィン (PH₃)を用いた。 図2に、本実施例におけるヘテロ構造薄膜の成長方法に 基づいた各種の薄膜原料を基板へ供給するシーケンスの 一例を示す。図3は、本実施例で使用したGSMBE (ガスソース分子線エピタキシ)装置の構成を示す模式 図である。なお、図2において従来のGSMBE装置 (図9)と同一の部分は同じ符号で示す。 ヘテロ構造薄 膜を成長するInP基板6は、真空雰囲気に保持された 成長容器9内に設置される。一方、固体 I n 1 0、固体 Gallは、固体ソース分子線セル4、5内に充填さ れ、任意の温度に加熱し蒸発させた後、InP基板6に 供給される。アルシン12を充填したボンベ1およびホ スフィン13を充填したボンベ2は、それぞれバルブ1 a、バルブ2aを介して、同一のクラッキングセル3へ 導入され、任意の温度に加熱し分解した後、As2、P2 の形態でInP基板6に供給される。各々の固体ソース 分子線セル4、5およびクラッキングセル3には、シャ ッタ3a、4a、5aが、それぞれ具備されている。図 3に示すGSMBE装置を用いて、図2に示す原料供給 シーケンスにより、InGaAsとInPのヘテロ構造 薄膜の成長を、以下の手順で行った。まず、InGaA s薄膜を、バルブ1a、シャッタ3a、4a、5a、お よび基板シャッタ7を開け、III族とV族原料を同時に 供給し、所定の時間、通常のMBE成長を行った後、シ ャッタ4a、5aを閉じて、InGaAs薄膜の成長を 終了した。その後、InGaAs薄膜の表面を砒素(A s)面で終端させるため、2秒間、バルブ1a、シャッ タ3aおよび基板シャッタ7は開けた状態を保持し、A s2のみをInP基板6に過剰に供給した。この後、基 板シャッタ7のみを閉じ、一切の薄膜原料のInP基板 6への供給を24秒間中断した。この時、同時にバルブ 1 aを閉じ、バルブ2 aを開ける。この中断時間は、本 実施例では24秒間としたが、この中断時間内に InG aAs薄膜の表面を覆う過剰のAsの再蒸発を促し、最 終的にInP基板6を覆うAsの被覆率が1(Asの1 分子層)となるように調整する。さらに、この時 I n P 基板6の温度を、基板熱源8によって調整し、成長容器 9内に残留する炭素 (C) などの残留不純物の I n P 基 板6への付着が、結晶の品質に十分影響を与えない時間 となるように調整することが望ましい。また中断時間中 は、基板シャッタ7を閉じていることで、成長容器9内 に残留する不純物または薄膜成分などの I n P 基板 6 へ の直接入射を防止できる効果がある。さらに、原料供給 の中断と同時に、バルブ1aからバルブ2aに切換える ことで、バルブ1 aからクラッキングセル3の間に残留 しているアルシンまたは砒素水素化物などのガスは、シ ャッタ3aが開いているため、効率良く成長容器9内に 排気され、代わりにホスフィンまたは燐水素化物などの 燐(P)を含むガスで充填される。もちろん、この時基 板シャッタ7を開けた状態でシャッタ3 aのみを閉じた

状態、もしくはその両方を閉じた状態でバルブ1 aから バルブ2 a に切換えを行っても支障はない。この原料供 給の中断後、基板シャッタ7を再び開けることによって、InP基板6にはP2のみが供給されることになる。この後、2秒間、InP基板6の表面を燐で覆う目的でP2をInP基板6に供給し、この後、シャッタ4 aを開けInGaAs薄膜とヘテロ構造を形成するInP薄膜の成長を開始する。P2の供給時間は、本実施例では2秒としているが、燐がInP基板6上に1分子層10または1分子層の整数倍を形成するのに要するP2量の供給時間となるように調整することが望ましい。

【0008】〈実施例2〉図4に、本実施例でへテロ構造薄膜の成長を行った原料供給シーケンスを示す。ヘテロ界面におけるInP基板6への薄膜原料の供給を中断する工程までは、上記実施例1と同一の工程を採用した。この後、シャッタ4a、および基板シャッタ7を開けることで、InP基板6にInとP2を同時に供給し、InGaAs薄膜とヘテロ構造を形成するInP薄膜の成長を開始して、実施例1と同様にヘテロ構造薄膜の成長を行った。

【0009】〈実施例3〉図5に、本実施例でヘテロ構 造薄膜の成長を行った原料供給シーケンスを示す。ヘテ ロ界面におけるInP基板6への薄膜原料の供給を中断 する工程までは、実施例1と同一の工程を採用した。こ の後、シャッタ3 aを閉じ、シャッタ4 aおよび基板シ ャッタ7を開け、Inを1.6秒間、InP基板6に供 給した。このInの供給時間1.6秒は、InがInP 基板6上に、1分子層形成するのに要するⅠ n量の供給 時間である。なお、本実施例では、1分子層分のIn量 の供給時間を採っているが、1分子層の整数倍分のIn 量の供給時間としても差し支えない。この後、シャッタ 3aを開け、P2とInを、InP基板6に同時に供給 し、InGaAs薄膜とヘテロ構造を形成するInP薄 膜の成長を開始して、実施例1と同様にヘテロ構造薄膜 の成長を行った。以上本発明の実施例によれば、ヘテロ 界面においてAs2とP2とが完全に分離して供給される ため、ヘテロ界面には、例えばInGaAsP、InA sPまたは InAsなどの薄膜が形成されることな く、所望のV族-III族比を持つ急峻なヘテロ構造薄膜 を得ることができた。図6に、実施例1に基づいて I n P基板上に成長したInGaAsとInPからなるヘテ 口構造薄膜において、InPのみを塩酸系エッチャント で選択除去し、InGaAs界面の元素をオージェ電子 分光法で測定した結果を示す。In、Ga、As以外の 元素の存在を示すオージェスペクトルは全く見られず、 従来、問題となっていた燐(P)を含む異常な組成の薄 膜が存在しないことを示している。また、図7に、同じ ヘテロ構造薄膜を2結晶X線回折法で測定した結果を示 す。InGaAs薄膜からの回折スペクトルは、InP 基板からのX線回折スペクトルと同等の回折強度および

半値幅(20)が得られた。図8に、上記実施例に基づ いて成長した量子井戸幅が25ÅのInGaAs/In P量子井戸を、液体窒素温度に冷却してフォト ルミネ ッセンス法で測定した結果を示す。得られたフォト ル ミネッセンス スペクトルは、その半値幅(2θ)が、 従来方法にしたがって成長させた同一構造の量子井戸か らのフォト ルミネッセンス スペクトルよりも明らかに 低減しており、シャープな波形が得られている。以上説 明した本発明のヘテロ構造薄膜の成長方法を用いれば、 結晶性、組成比共に良品質で、急峻な界面を有するヘテ 10 口構造薄膜を容易に実現できることが明白であり、急峻 なヘテロ界面が要求される超格子デバイス、例えばHB Tの作製に極めて有効である。なお、上記本発明のヘテ ロ構造薄膜の成長方法において、アルシン、ホスフィン を、同一のクラッキングセルを用いて成長容器内の基板 に供給する方法について説明したが、それぞれ個別にク ラッキングセルを用いても同様の効果が得られることは 言うまでもない。 また、上記実施例では説明上、特に InGaAsとInPからなるヘテロ構造薄膜について 説明したが、他の材料系、例えばIII-V族半導体であ ればGaAsとInGaP、II-V族半導体であれば ZnSとZnSe等の他の構成のヘテロ構造薄膜の成長 においても、もちろん適用可能であり、本発明と同様の 効果が得られることを確認している。

[0010]

【発明の効果】以上詳細に説明したように、本発明のへ テロ構造薄膜の成長方法によれば、特別な手法、手段を 用いることなく、良品質で、急峻なヘテロ界面を有する ヘテロ構造薄膜を容易に実現することが可能であり、特 に急峻なヘテロ界面が要求される超格子デバイス、例え 30 ばHBT等の高性能デバイスの作製が極めて容易とな る。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のヘテロ構造薄膜の成長における原料供 給シーケンスの原理図。

【図2】本発明の実施例1のヘテロ構造薄膜の成長に用 いた原料供給シーケンス図。

【図3】本発明の実施例1のヘテロ構造薄膜の成長に用 いたGSMBE装置の構成を示す模式図。

【図6】

⋑6 任意強度 (Ga ピークエネルキ (eV)

1.0

【図4】本発明の実施例2のヘテロ構造薄膜の成長に用 いた原料供給シーケンス図。

【図5】本発明の実施例3のヘテロ構造薄膜の成長に用 いた原料供給シーケンス図。

【図6】本発明の実施例1で成長したInGaAs/I nPへテロ構造薄膜のオージェ電子分析結果を示す図。

【図7】本発明の実施例1で成長した In GaAs/I nPヘテロ構造薄膜の2結晶X線回折測定結果を示す 図。

【図8】本発明の実施例1で成長したInGaAs/I n P 量子井戸構造のヘテロ薄膜の液体窒素温度における フォト ルミネッセンス測定結果を示す図。

【図9】従来のGSMBE装置の構成を示す模式図。

【図10】従来方法で成長したInGaAs/InPへ テロ構造薄膜のオージェ電子分析結果を示す図。

【図11】従来方法で成長したInGaAs/InPへ テロ構造薄膜の2結晶X線回折測定結果を示す図。

【図12】従来方法で成長したInGaAs/InP量 子井戸構造のヘテロ薄膜の液体窒素温度におけるフォト ルミネッセンス測定結果を示す図。

【符号の説明】

20

1、2、20、21…ボンベ

1 a、2 a…バルブ

3…クラッキングセル

3a、4a、5a…シャッタ

4、5…固体ソース分子線セル

6…InP基板

7…基板シャッタ

8…基板熱源

9…成長容器

10…固体 I n

11…固体Ga

12…アルシン

13…ホスフィン 22…固体III a

23…固体IIIb

24…基板

2 10

25…Va族原料

26…Vb族原料

【図10】

٩n 任意強度 ピークエネルギ"(eV)

(Å)

波長

【図2】 【図1】 **※** 1 **≥**2 アルシン -٧ą ホスフィン In ٧b Ga . Шa 24秒 2秒 Шþ - Inp t2 t3 Ingaas ---界面 IIIa va 🕳 界面 【図3】 【**図**4】 **№**3 **24** 3a 7 6 8 アルシン・ ホスフイン。 Ιn Gą 2秒 24秒 In Ga As . 1, 2 --- ボンベ 7---基板シャッタ 1a,2a ---バルブ 8---基板繁源 【図7】 【図8】 3a,4a,5a ---シャッタ 9---成長容器 4,5…個体ソース分子線セル 10~~·固体In **1** ≥ 8 6---InP基极 11 --- 固体Ga 12 --- アルシン 13 ---ホスフィン ΔN P InGaAs 回折強度 (任意単位) 【図5】 発光強度 **≥**5 アルシン・ (任意単位) ホスフイン.

半値幅29 (度)

In

Ga

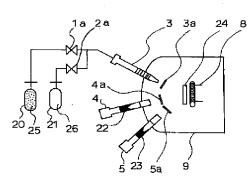
In Ga As

24秒 1.6秒

界面

【図9】

≥9



?a,2a---パルプ 3---クラッキングセル 3a,4a,5a---シャッタ

8---基板熱源

4,5…固体ソース分泌線セル

9 ---成長容器 20,21 --- ボンベ

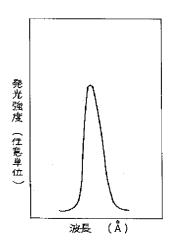
22 ---固体亚a 23 ----固体亚b

24---基板 25---Va族原料

26---Vb族原料

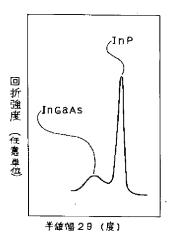
【図12】

212



【図11】

図11



フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 浩美

東京都国分寺市東恋ケ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内 (72)発明者 大内 潔

東京都国分寺市東恋ケ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内 **DERWENT-ACC-NO:** 1995-165045

DERWENT-WEEK: 199522

COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Growth of heterostructure thin film by depositing

on substrate Gp=V or VI element and

introduction thin film component or raw gas

contg component is suspended

INVENTOR: BUSSHU T; HOSOMI K; KASHIMA H; OUCHI K;

SATO H

PATENT-ASSIGNEE: HITACHI LTD[HITA]

PRIORITY-DATA: 1993JP-227196 (September 13, 1993)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO PUB-DATE LANGUAGE

JP 07086162 A March 31, 1995 JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO APPL-DESCRIPTOR APPL-NO APPL-DATE

JP 07086162A N/A 1993JP- September 13,

227196 1993

INT-CL-CURRENT:

TYPE IPC DATE

CIPP C23C16/44 20060101

CIPS	C23C16/455 20060101
CIPS	H01L21/203 20060101
CIPS	H01L21/205 20060101
CIPS	H01L21/363 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 07086162 A

BASIC-ABSTRACT:

Gp. V element or gp. VI element for composing semiconductor thin film is deposited on first substrate and an introduction of component of the thin film or raw gas containing the component in the substrate is suspended.

USE - The thin film having steep hetero interface and good quality can be provided.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.3/9

TITLE-TERMS: GROWTH HETEROSTRUCTURE THIN FILM

DEPOSIT SUBSTRATE GROUP=V

ELEMENT INTRODUCING COMPONENT

RAW GAS CONTAIN SUSPENSION

DERWENT-CLASS: L03 M13 U11

CPI-CODES: L04-C07A; M13-F;

EPI-CODES: U11-C01J6;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 1995-076230

Non-CPI Secondary Accession Numbers: 1995-129562